

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09316310
PUBLICATION DATE : 09-12-97

APPLICATION DATE : 27-05-96
APPLICATION NUMBER : 08156247

APPLICANT : KANEBO LTD;

INVENTOR : ONISHI KATSUMI;

INT.CL. : C08L 67/04 C08L 67/04 C08L 23/26 C08L 51/06

TITLE : POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactic acid resin composition which is excellent in strength and impact resistance and can be decomposed by a microorganism at a regulated rate, by incorporating a modified olefin compound into a polylactic acid in a specific weight ratio.

SOLUTION: The composition comprises a polylactic acid (A) and a modified olefin compound (B) in an (A)/(B) weight ratio of 99.5/0.5 to 40/60. The use of an unmodified olefin is undesirable in that it has such a poor compatibility with the polylactic acid (A) as to reduce the strength of the composition. The compound (B) has one of the following structures (1) and (2): (1) an epoxidized olefin copolymer made from (a) an α -olefin, (b) a monomer having an ethylenic bond and a glycidyl group, and (c) a (meth)acrylic ester or styrene; and (2) a copolymer obtained by grafting an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof onto a copolymer of ethylene with another α -olefin.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316310

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/04	L P B		C 0 8 L 67/04	L P B
	L P A			L P A
23/26	L C T		23/26	L C T
51/06	L L E		51/06	L L E

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-156247

(22) 出願日 平成8年(1996)5月27日

(71) 出願人 000000952
鐘紡株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(72) 発明者 神田 泰治
山口県防府市牟礼今宿1-13-6
(72) 発明者 大西 克己
山口県防府市鐘紡町5番2-2号

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的とするところは、強度、耐衝撃性に優れ、かつ生分解性を制御することのできるポリ乳酸樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】ポリ乳酸(A)と変性オレフィン化合物(B)からなり、これらの重量比(A/B)が99.5/0.5~40/60であることを特徴とする組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸(A)と、変性オレフィン化合物(B)からなり、これらの重量比(A/B)が99.5/0.5~40/60であることを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項2】 変性オレフィン化合物(B)が、

(a) α -オレフィン

(b) エチレン性不飽和結合を有するグリシジル基含有単量体

(c) (メタ)アクリル酸エステルもしくはスチレンからなるエポキシ基含有オレフィン系共重合体である請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項3】 変性オレフィン化合物(B)が、二種以上の α -オレフィンモノマーからなり成分のうち一種がエチレンであるようなエチレン系共重合体に対し、不飽和カルボン酸またはそのエステル結合形成性誘導体をグラフト反応させた共重合体である請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項4】 請求項2及び請求項3の化合物から選ばれた少なくとも1種以上の変性オレフィン化合物を含有する請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強度、耐衝撃性に優れ、かつ微生物による分解速度を制御することのできるポリ乳酸樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、繊維や成形材料としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等が用いられており、消費量が年々増加している。それに伴い、使用後の廃棄物の量も増加している。これら廃棄物は現在焼却あるいは土中埋設により処理されている。しかし、これらは微生物分解性(以後、生分解性と記す)がなく、放置された状態では残存する。今後の消費量から考慮すると、現在の処理方法では限界があり、新しい処理方法の開発が急務である。

【0003】新しい処理方法の1つとして、リサイクル可能な樹脂を回収し、分別後再利用する方法がある。しかし、現実的には回収が困難な上、樹脂を分離するには高度な技術と高価な設備を必要とする。そして、それらを再利用するためには、用途が限定されるという欠点を持っている。そこで最近では環境保護の見地から、土中、水中に存在する微生物の作用により自然環境下で樹脂を分解させる種々の生分解性ポリマーが開発されている。これら生分解性ポリマーの中で溶融成形が可能な生分解性ポリマーとして、たとえばポリヒドロキシブチレートやポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからなる脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸等が知られている。

【0004】その中でもポリ乳酸系生分解性ポリマーは、他の生分解性ポリマーに比べ、耐熱性が高く、強度が高い等の優れた特徴を持っている。しかし、物性面で耐衝撃性が低い、柔軟性が小さい、生分解中に急激に物性が低下する等の欠点を持っている。

【0005】ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのようなジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオール(グリコール)あるいはそのエステル形成性誘導体とを主成分とする縮合反応によって得られる重合体もしくは共重合体である熱可塑性芳香族ポリエステルに対して、耐衝撃性を向上させるために、特開昭63-312313号公報ではエポキシ基含有のオレフィン共重合体をブレンドする方法が、特開平7-242803号公報では不飽和カルボン酸をグラフト反応させた変性オレフィン系共重合体をブレンドする方法が提案されている。しかしこれらはジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオール(グリコール)あるいはそのエステル形成性誘導体からなる骨格を主体とするポリエステル重合体に対して変性オレフィン共重合体をブレンドしたものであり、ポリ乳酸やポリカプロラクトン等モノマーの開環重合によって得られる重合体については記載されていない。従って開環重合体によるポリエステルについての効果は不明で提案されていない。またポリカプロラクトンなど脂肪族ポリエステルは一般に強度は低い、耐衝撃性が高いのに比べ、ポリ乳酸は強度は高いが耐衝撃性は低く、ポリ乳酸の耐衝撃性が改善されたものはあまり提案されていないのが現状である。またポリ乳酸は生分解、加水分解が速く、また分解中の強度が著しく低下するため、場合によっては分解を制御する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、強度、耐衝撃性に優れ、かつ微生物による分解速度を制御することのできるポリ乳酸樹脂組成物について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明はポリ乳酸系生分解性ポリマー(A)と、変性オレフィン化合物(B)からなり、これらの重量比(A/B)が99.5/0.5~40/60であることを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物に適用される化合物(A)はポリ乳酸であり、乳酸を直接脱水重縮合する方法、あるいはラクチドを開環重合する方法等公知の手段で得ることができる。ポリ乳酸にはL体、D体、DL(ラセミ)体の3種の光学異性体が存在するが、それらのいずれでも良く、またそれら光学異性体の共重合体も本発明共重合物の成分として用いられる。光学純度が低い場合にはポリマーの結晶性は低くなりポリマーの

耐熱性、力学的特性が低下する。従って物性の面から考慮すると、L体の含有率は95%以上であるものが好ましい。

【0009】ポリ乳酸としては、単独の重合体でも使用できるが、単独では粘度が高く、かつ粘度の制御が困難であるため成形が難しい。その対策として、例えばポリオール、グリコール、酸の添加でポリ乳酸の末端を封鎖し、分子量を調整することが可能である。一例を示すと、ポリエチレングリコールをポリ乳酸に0.5~10重量%共重合することにより安定して成形することができる。

【0010】本発明の樹脂組成物に適用される化合物(B)は変性オレフィン化合物である。一般のオレフィンではポリ乳酸(A)との相溶性が悪く、強度が低下し好ましくない。本発明で用いられる変性オレフィン化合物は、以下の①、②のいずれかの構造を持つものである。

①(a) α -オレフィン

(b) エチレン性不飽和結合を有するグリシジル基含有単量体

(c) (メタ)アクリル酸エステルもしくはスチレンからなるエポキシ基含有オレフィン系共重合体。

②エチレンとエチレン以外の α -オレフィンからなるエチレン系共重合体に対し、不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト反応させた共重合体。

【0011】①における α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1などが挙げられるが、エチレン、プロピレンが好ましい。また、エチレン性不飽和結合を有するグリシジル基含有単量体としては、アクリル酸ジグリシジル、メタクリル酸ジグリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル類またはビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルオキシエチルエーテル類などが挙げられるが、特にメタクリル酸ジグリシジルが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等が挙げられるが、特に衝撃改質剤としての性質からメタクリル酸メチルが好ましい。①を満たす変性オレフィン化合物としては、たとえば日本油脂(株)から市販されている商品名「モディパーA4100」、「モディパーA4200」等がある。これは具体的にはエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体とポリスチレン、ポリメタクリル酸ジメチルなどとのグラフト共重合体である。

【0012】②における不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル

酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ブテンジカルボン酸あるいはこれらの酸のアルキルエステル、グリシジルエステル、酸無水物、イミド等が挙げられる。これらの中では衝撃改質剤としての性質からメタクリル酸ジグリシジル、無水マレイン酸、マレイン酸イミドが特に好ましい。②を満たす変性オレフィン化合物としてたとえば三井石油化学(株)から市販されている商品名「タフマー」がある。これは具体的にはエチレン-プロピレン共重合体にマレイン酸がグラフト重合したものである。

【0013】本発明においてポリ乳酸(A)と前記変性オレフィン化合物(B)(1種類以上の合計)の重量比(A/B)は、99.5/0.5~40/60であることが肝要であり、好ましくは99/1~45/55、さらに好ましくは、98/2~50/50である。変性オレフィン共重合体の含有量が0.5重量部未満である場合は衝撃性が低くまた生分解性の制御も困難であり、60重量部を超える場合は生分解性がほとんどないという問題を生じる。

【0014】本発明において、必要に応じて顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、艶消剤、劣化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、滑り剤、結晶核剤、金属粉、無機フィラー、カーボンブラック、増粘剤、粘度安定剤等を任意の割合で添加することができる。

【0015】本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、最終成形品となるまで十分に練込み分散されていることが重要である。このための方法としては、ポリ乳酸(A)および変性オレフィン化合物(B)を2軸混練押出機を用いて混合した後、ペレット状にして、成形工程に供すればよい。

【0016】

【発明の効果】本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸の強度を低下させることなく耐衝撃性を向上し、かつ生分解性を制御することのできる性能を有するため、各種成形品、ボトル、シート、フィルム、マルチフィラメント、モノフィラメント、ステープル等に成形した場合、良好な物性を示す。

【0017】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。
樹脂組成物の評価方法

(1) 物性評価

引張強度と引張伸度はJIS K 7113で、衝撃強度はJIS K 7110(アイゾット試験)で物性を測定した。

(2) 生分解性評価

活性汚泥中に埋設し、埋設前と3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月埋設後の強度保持率を測定した。

【0018】実施例1~7および比較例1~8

表1に示す配合量でポリ乳酸(島津製作所製)および変性ポリオレフィン化合物を2軸押出機で混練した後、ペ

レット状にした。これを成形し、物性を測定した。比較例において実施例と異なる点を以下に記載する。比較例1は変性ポリオレフィン成分を全く含まないので、生分解性はあるが、衝撃強度は低くなった。比較例2および比較例3はポリ乳酸成分を全く含まないので、衝撃強度は高いが、生分解性はなかった。比較例4および比較例

5は変性ポリオレフィン成分が著しく少ないため、生分解性はあるが、衝撃強度は低くなった。比較例6および比較例7は変性ポリオレフィン成分が著しく多いため、衝撃強度は高いが、生分解性はなかった。

【0019】

【表1】

	ポリ乳酸 重量%	変性ポリオレフィン		引張強度 MPa	衝撃強度 J/m	生分解性(強度保持)			
		商品名	重量%			3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
実施例1	95	エポキシ-A4200	5	60	70	×	△	○	◎
実施例2	95	タマ-HP0620	5	60	70	×	△	○	◎
実施例3	94	エポキシ-A4200+タマ-HP0620	6	59	75	×	△	○	◎
実施例4	99.5	エポキシ-A4200	0.5	60	60	△	○	◎	◎
実施例5	99.5	タマ-HP0620	0.5	60	55	△	○	◎	◎
実施例6	40	エポキシ-A4200	60	55	NB	×	×	×	△
実施例7	40	タマ-HP0620	60	55	NB	×	×	×	△
比較例1	100	-----	0	60	20	△	○	◎	◎
比較例2	0	エポキシ-A4200	100	15	NB	×	×	×	×
比較例3	0	タマ-HP0620	100	成形不可					
比較例4	99.8	エポキシ-A4200	0.2	60	30	△	○	◎	◎
比較例5	99.8	タマ-HP0620	0.2	60	30	△	○	◎	◎
比較例6	30	タマ-HP0620	70	40	NB	×	×	×	×
比較例7	30	エポキシ-A4200	70	45	NB	×	×	×	×
比較例8	0	LDPE(ポリエチレン)	100	19	NB	×	×	×	×

エポキシ-A4200…エポキシ含有オレフィン共重合体 タマ-HP0620…カルボン酸変性オレフィン共重合体

衝撃強度 NB：成形片が破断せず

生分解性評価 ×…強度変化 0～25% 生分解性小
 △…強度変化 25～50%
 ○…強度変化 50～75%
 ◎…強度変化 75～100% 生分解性大